

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-53638

(24) (44)公告日 平成 6 年(1994) 7 月20日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 29/04	V	7821-4G		
C 0 1 B 31/06	Z			
C 3 0 B 33/06		7821-4G		

請求項の数21(全 4 頁)

(21)出願番号	特願平1-111952	(71)出願人	999999999 デ ビアス インダストリアル ダイアモ ンド デイビジョン (プロプライエタリ イ) リミテッド 南アフリカ国トランスバール, ヨハネスブ ルグ, メイン ストリート 45
(22)出願日	平成 1 年(1989) 4 月28日	(72)発明者	バーバラ リン ジョーンズ イギリス国アールジー12 3 ティーエック ス, ブラックネル, フォーリスト パー ク, チスベリィ プレース80
(65)公開番号	特開平2-51413	(74)代理人	弁理士 浅村 皓 (外 2 名)
(43)公開日	平成 2 年(1990) 2 月21日		
(31)優先権主張番号	8 8 1 0 1 1 3, 4		
(32)優先日	1988 年 4 月28日		
(33)優先権主張国	イギリス (GB)		

審査官 寺本 光生

(54)【発明の名称】 ダイヤモンドをダイヤモンドに結合する方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 間隔をおいたダイヤモンド表面を少なくとも二つ設けること、及び化学気相成長(CVD)法によってダイヤモンド表面間にダイヤモンド又はダイヤモンド様架橋を成長させること、の工程を包含するダイヤモンドをダイヤモンドに結合する方法。

【請求項 2】 上記ダイヤモンド表面が、多結晶ダイヤモンド結合塊の一部を成すダイヤモンド粒子でできた表面であることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項 3】 上記ダイヤモンド表面が、結合されると、多結晶ダイヤモンド結合塊となる個々のダイヤモンド粒子の表面であることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項 4】 上記ダイヤモンド表面が、二つのダイヤモンド板の端面の相互に隣接した面であることを特徴とする請求項1記載の方法。

2

【請求項 5】 上記ダイヤモンド表面が、それぞれ三つのへき開面(100)、(110)、又は(111)内の一つの面、又はこれらの面のいずれか一つの面から3' 以内の面であることを特徴とする請求項4記載の方法。

【請求項 6】 上記ダイヤモンド表面の間の間隔が、150 ミクロン未満であることを特徴とする請求項1~5のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 7】 化学気相成長(CVD)法が、好適な窒化物よりなる表面にダイヤモンド表面を設置すること、表面のまわりにガス状炭素化合物の雰囲気を形成すること、窒化物表面およびダイヤモンド表面の温度を少なくとも60 0℃にすること、及び該化合物を分解させるに好適なマイクロウェーブエネルギーをガス状化合物に与え、炭素を生成させ、これを表面に沈積させ、表面に結晶ダイヤモンドを形成させることの各工程を包含すること

とする請求項1~6のいずれか一つに記載の方法。

【請求項8】窒化物が、窒化シリコン、窒化アルミニウム、窒化チタニウム、窒化タンタルなどから選択されることを特徴とする請求項7記載の方法。

【請求項9】窒化物が、窒化シリコンであることを特徴とする請求項8記載の方法。

【請求項10】窒化物表面が支持体を完全に囲むことを特徴とする請求項7~9のいずれか一つに記載の方法。

【請求項11】支持体が、マイクロウェーブ エネルギー吸収源であることを特徴とする請求項10記載の方法。

【請求項12】支持体が、グラフアイト支持体であることを特徴とする請求項11記載の方法。

【請求項13】窒化物表面及びダイヤモンド表面の温度が、炭素化合物の分解およびダイヤモンド表面上での炭素の沈積が起きている間は、600~1000℃の温度に維持されていることを特徴とする請求項7~12のいずれか一つに記載の方法。

【請求項14】ダイヤモンド表面が、窒化物表面より高温に維持されていることを特徴とする請求項7~13のいずれか一つに記載の方法。

【請求項15】マイクロウェーブ エネルギーの周波数が、200MHz~90GHzの範囲にあることを特徴とする請求項7~14のいずれか一つに記載の方法。

【請求項16】マイクロウェーブ エネルギーが、少なくとも数時間の間は維持されることを特徴とする請求項7~15のいずれか一つに記載の方法。

【請求項17】マイクロウェーブ エネルギーが、2~10時間の間は維持されることを特徴とする請求項7~16のいずれか一つに記載の方法。

【請求項18】炭素化合物が、炭化水素であることを特徴とする請求項7~17のいずれか一つに記載の方法。

【請求項19】炭化水素が、メタンであることを特徴とする請求項18記載の方法。

【請求項20】炭素化合物が、還元性ガスにより炭素化合物の混合物の一部を形成するを特徴とする請求項7~19のいずれか一つに記載の方法。

【請求項21】還元性ガスが、水素であることを特徴とする請求項20記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、ダイヤモンドをダイヤモンドに結合する方法に関する。

【従来の技術】

ダイヤモンド コンパクトのような結合ダイヤモンド集成品は技術上周知であり、ダイヤモンド粒子を通常第二相の存在の下に結合して堅い集塊状にした多結晶塊から成るものである。この第二相はダイヤモンド触媒又は溶剤を含有するのが典型的である。ダイヤモンド コンパクトは、炭素相図のダイヤモンド安定領域の高温高压の条件下において製造される。

炭化水素または一酸化炭素のようなガス状炭素化合物を用いて化学気相成長法(CVD)によつてダイヤモンド種晶の上にダイヤモンドを成長させるために、色々な方法がこれまで提案されてきたし、実際に試みられてきている。ガス状炭素化合物は、熱および放射周波数(RF)エネルギーを含む色々な方法によつて分解することができるし、またマイクロウェーブ エネルギーを使つて分解することもできる。

欧州特許公告第0264024号には、ダイヤモンドコンパクト全体にわたつて分散し網目状に相互に繋がっている空隙細孔を有する、自己結合性粒子から成る多結晶ダイヤモンド コンパクトをば、窒化チタニウムまたはチタニウム カーバイドの連続被覆物で包む方法が記載されている。

【発明の要約】

本発明によれば、ダイヤモンドをダイヤモンドに結合する方法において、間隔をおいたダイヤモンド表面を少なくとも二つ設けること、及び化学気相成長法によつてダイヤモンド表面間にダイヤモンド又はダイヤモンド様架橋を成長させることの各工程を包含するダイヤモンド/ダイヤモンド結合方法が提供される。

【発明の実施態様】

本発明によつて、間隔をおいて位置する二つのダイヤモンド表面の間にダイヤモンド又はダイヤモンド様結合橋を架ける方法が提供される。このダイヤモンド又はダイヤモンド様結合橋は、化学気相成長(CVD)法を用いて製造される。CVD法は、表面の周りにガス状炭素化合物の雰囲気を形成すること、表面の温度を好適な高温、典型的には少なくとも600℃にすること、及びガス状炭素化合物にエネルギーを与えて化合物を分解し、ダイヤモンド表面に沈着するカーボンを生成することを包含するものである。以上の工程を継続して行くと、ダイヤモンドが成長し、ついにはダイヤモンド又はダイヤモンド様架橋が表面の間に形成される。

二つのダイヤモンド表面は、お互いに近接した位置に置く必要がある。さもないと、橋が架からないからである。典型的には、二つのダイヤモンド表面の間隔は150ミクロンを超えないようにし、一般には75ミクロン以下であるようにする。

- 40 上記のダイヤモンド表面は、結合多結晶ダイヤモンド塊の一部を成すダイヤモンド粒子でできた表面で構成するとよい。このような多結晶ダイヤモンド塊は、塊全体にわたつて分散し網目状に相互に繋がっている空隙細孔を有する。ダイヤモンド粒子の間にダイヤモンド又はダイヤモンド様架橋を形成することは、空隙細孔を、少なくとも部分的には充填し、従つて多結晶ダイヤモンド塊を強化する効果を有する。ダイヤモンド又はダイヤモンド様架橋を形成するダイヤモンド成長は、上記塊の表面近くで起こり、更にある程度は塊の内部にまで浸透する。
- 50 このようにして、第二の相つまり結合相を含有せず、1

00%ダイヤモンドに近いダイヤモンド含有量を有する多結晶ダイヤモンド体を製造することが可能である。多結晶ダイヤモンド結合塊は、典型的には、米国特許第4,224,380号および第4,288,248号に記載のものであるので、本明細書にこの特許を参考文献として挙げるものとする。別の好適な多結晶ダイヤモンド結合塊は、英国特許第2,158,086号に記載のもので、この文献では、ダイヤモンド塊の第二相は、例えば、溶出法によつて除去されるものである。

本発明の方法は、多結晶ダイヤモンド結合塊上にダイヤモンド膜又は層を製造するのに用いられる。その多結晶ダイヤモンド塊は、塊全体にわたって分散し網目状に相互に繋がっている空隙細孔を有するものである。その多結晶ダイヤモンド結合塊は、その性質上本質的に非金属である第二の相を有するものでもまたある。適当な第二の相の例は、シリコンのような耐火性の炭化物形成元素単独または金属例えば英国特許第2,158,086又米国特許第4,534,773号に記載されたタイプの金属との組合せを含むものである。このタイプの特に好ましい多結晶ダイヤモンド塊は前述した英国特許に述べられているものであり、かつその塊の80~90容量%の量で存在するダイヤモンド粒子の塊とその塊の10~20容量%の量で存在する第二の相を含み、そのダイヤモンド粒子は、密着した塊骨格を形成するダイヤモンドとダイヤモンド結合を含みかつその第二の相は、シリコンおよび/またはシリコン炭化物の形のシリコンを含んでいる。

また個々のダイヤモンド粒子の間に橋を架け、結晶が極めて多く結合した塊を形成するのに、本発明の方法を用いることができる。この個々のダイヤモンド粒子の素性は合成したものでも、天然のものでもよいが、大きさは500ミクロン未満のものが典型的である。

また、良質の、比較的大きなダイヤモンド板を製造するのに本発明の方法を用いることもできる。本発明をこの形で使用する場合は、三つのへき開面100, 110, 又は111の内の一つの面、又はこれらの面から3°以内の面を外表面とするダイヤモンド板又は粒子を用いるようにする。これらの表面には、良好なエピタキシャル結晶ダイヤモンドが生成され得る。架橋は隣接の板に起こる。隣接の板には、第1図に示すように、互いに助け合うような面を設けることが出来る。この図を参照すると、二つのダイヤモンド板30, 32には、開先をとつて隣接の端面34, 36があり、この二枚の板を合わせて、接触させると、V型の隙間38が出来る。ダイヤモンドの成長が表面34, 36に起こると、ついには隙間38の間に橋が架かるようになる。表面34, 36は、それぞれ三つのへき開面100, 110, 又は111の内の一つの面、又はこれらの面から3°以内の面であるのが理想的である。

性質としては結晶ダイヤモンドであるダイヤモンド結合塊を本発明によつて製造することが好ましい。このよう

な橋を形成するに用いられる方法は、好適な窒化物よりなる表面にダイヤモンド表面を設置すること、表面のまわりにガス状炭素化合物の雰囲気を形成すること、窒化物表面およびダイヤモンド表面の温度を少なくとも600℃にすること、及び該化合物を分解させるに好適なマイクロウェーブ エネルギーをガス状化合物に与え、炭素を生成させ、これを表面に沈積させ、表面に結晶ダイヤモンドを形成させることの各工程を包含する。この方法に必須なことは、ダイヤモンド表面を好適な窒化物表面に置くことである。

この方法を実行している間、窒化物表面は、少量の窒素原子を放出し、ダイヤモンド表面の周りの雰囲気に好適な窒素濃度を形成し、ダイヤモンドの成長をゆつくりにしてダイヤモンドの品質を改良する。この窒化物表面は、一般的に支持体を完全に囲むものであることが好ましい。この支持体はマイクロウェーブ エネルギーの吸収源となるもの、つまりマイクロウェーブを吸収し、自身は加熱されるものであることが好ましい。このような支持体の例は、グラフアイト支持体で、マイクロウェーブ エネルギーの少なくとも50%は吸収する。窒化物としては、窒化シリコン、窒化アルミニウム、窒化チタニウム、窒化タンタルなどを用いることができる。窒化物表面は、既知のCVD法によつて支持体の上に形成するのが典型的である。このような方法を用いると、結果としては比較的多量の、例えば、1~30原子%の水素を含有する窒化物が得られる。この水素は、非常に強く結合している。この方法によつて製造された窒化シリコンの場合は、窒化物は典型的には、次式：



(式中、 $x=0.6 \sim 1.4$ である)を有する。

窒化物表面及びダイヤモンド表面の温度は、炭素化合物の分解およびダイヤモンド表面上での炭素の沈積が起こっている間は、600~1000℃の温度に維持されているのが好ましい。ダイヤモンド表面は一般に窒化物表面より高温にある。炭素化合物を分解するのに用いられるマイクロウェーブ エネルギーは、表面の加熱エネルギー源にも用いられるのが典型的である。

マイクロウェーブ エネルギーの周波数は広い範囲で変化してもよい。典型的には、その周波数は200MHz~90GHzの範囲であろう。使用可能な代表的周波数の例は、2.45GHzである。マイクロウェーブ エネルギーは少なくとも数時間、例えば、2~10時間の間は維持するのが典型的である。

ガス状炭素化合物は、基板を内包する空間へ導入するのが好ましい。この化合物は、例えば水素のような還元性ガスと一緒にした混合ガスの形をとつてもよい。典型的には、この混合ガスは炭素化合物を5容量%未満程度含有するものである。この炭素化合物とは、一般にメタンのような好適な炭化水素である。他の好適な炭化水素の例としては、エタン、プロパン、弗化炭化水素(C

F_4 、 C_2F_6 及び CHF_3 など)、一酸化炭素、および二酸化炭素が挙げられる。

さて、本発明の実施態様を添付の図面を参照して説明する。装置は、一個以上のグラファイト製小皿12が釣られている石英管10から成っている。グラファイト製小皿は一個だけ示してあるが、ここで窒化シリコン層14が小皿の全外表面積を覆っている。従つて、グラファイト製小皿は窒化物層ですつかり包まれている。マイクロウエーブエネルギーは、適当な源から導波管18を経て管の内部の空間16へと入る。マイクロウエーブ用の1/4波長短縮板20が導波管22に設けられている。ガス状炭素化合物の供給源が、矢印Aの方向に空間16の中へ供給される。

窒化物でコーティングされた小皿12の凹個所24に位置しているのは、結晶シリコン層26で、その上にはダイヤモンド粒子層28が乗っている。このような配置にすると、ダイヤモンドの僅かの動きも最小限に抑えられる。ダイヤモンド結晶の大部分は、隣合つた結晶といつかの所で点接触をしている。

*

* 種晶の上での結晶ダイヤモンド成長は、

2. 45GHzのマイクロウエーブ エネルギーを使い、グラファイト小皿の温度を約730℃に上昇、維持し、種晶の温度は830℃にし、水素との混合物としてメタンガス（メタンガスは、混合物の5%を占める）を導入して行つた。これらの条件を5時間維持したところ、その間の結晶ダイヤモンドが成長し、多数のダイヤモンド結晶の間にダイヤモンド架橋がかかり、多結晶ダイヤモンド塊が生成した。

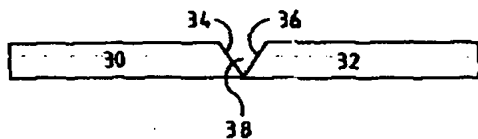
【図面の簡単な説明】

第1図は、二枚のダイヤモンド板がお互いに接触している状態を概略的に示したものである。

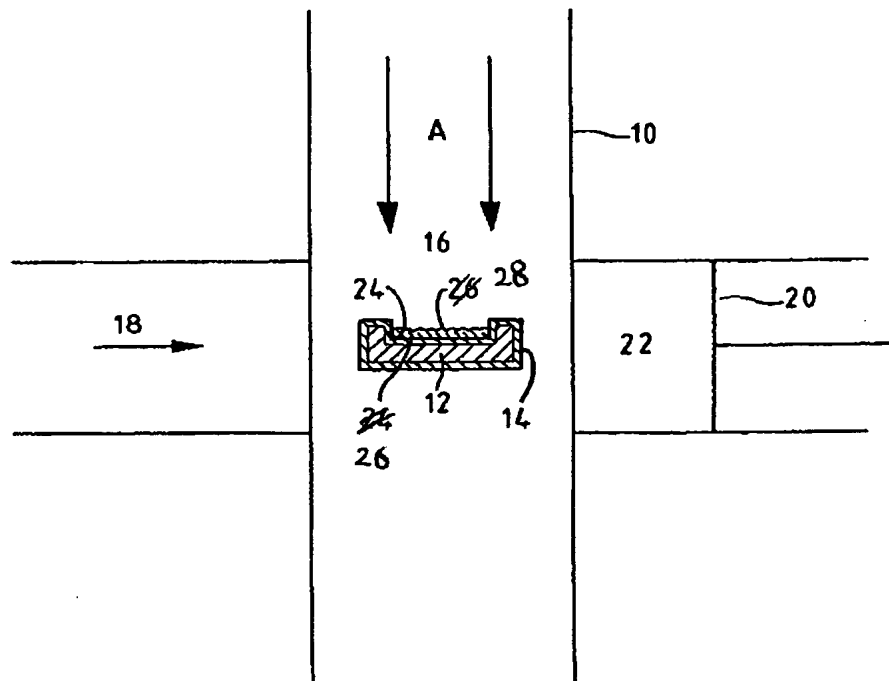
第2図は、本発明の方法を実施するに好適な装置の概略図である。

10…石英管、12…グラファイト小皿、14…窒化シリコン層、16…空間、18、22…マイクロウエーブ導波管、20…波長短縮板、30、32…ダイヤモンド板、34、36…端面、38…V型隙間

【第1図】



【第2図】



【公報種別】特許法（平成6年法律第116号による改正前。）第64条の規定による補正

【部門区分】第3部門第1区分

【発行日】平成10年（1998）10月27日

【公告番号】特公平6-53638

【公告日】平成6年（1994）7月20日

【年通号数】特許公報6-1341

【出願番号】特願平1-111952

【特許番号】2132844

【国際特許分類第6版】

C30B 29/04 V

C01B 31/06 Z

C30B 33/06

【手続補正書】

1 「特許請求の範囲」の項を「1 (a) ダイヤモンドの表面を他のダイヤモンドの表面に近接して設け、それらの表面が(110)又は(111)の内一つの面、又は(110)または(111)の面から3°以内の面であり、
(b) 化学気相成長(CVD)法によりその表面にダイヤモンドを成長させ、
(c) 成長したダイヤモンドによって表面が結合されるまで成長を継続すること、
を包含するダイヤモンドをダイヤモンドに結合する方法。

2 上記ダイヤモンドの表面が、二つのダイヤモンド板の端面の相互に近接した面である請求項1記載の方法。
3 ダイヤモンドの表面の間の間隔が150ミクロン未満である請求項1記載の方法。」と補正する。
2 第5欄34行～35行「100……一つの面」を「110又は111の内一つの面」と補正する。
3 第5欄46行「100, 110, 又は111」を「110又は111」と補正する。
4 第5欄47行～48行「であるのが理想である。」を「である。」と補正する。